

VII. *Krystallographisch-optische Untersuchungen;* *von Paul Groth.*

Obgleich besonders in neuester Zeit eine Anzahl Beobachter sich den Untersuchungen über die physikalischen Verhältnisse krystallisirter Körper zugewandt und eine große Menge natürlicher und künstlicher Krystalle nach den verschiedensten Richtungen untersucht haben, so ist doch eine nicht geringere Anzahl Substanzen nach ihrer Form und ihrem übrigen physikalischen Verhalten noch unbekannt, und dies ist besonders der Fall bei den organischen Verbindungen, also gerade bei denjenigen Körpern, deren Mannigfaltigkeit gegenseitiger Beziehungen zu den interessantesten Fragen über einen etwaigen Zusammenhang zwischen physikalischen Eigenschaften und molecularer chemischer Constitution Anlaß geben. Zur Ausfüllung einiger der zahlreichen Lücken, welche unsere Kenntniß in dieser Beziehung noch hat, mögen die im Folgenden mitgetheilten Beobachtungen dienen, es sind krystallographische und optische Untersuchungen theils von Körpern, welche in einer oder beiden genannten Beziehungen noch nicht bearbeitet worden waren, theils Vervollständigungen vorhandener Arbeiten, und umfassen folgende Substanzen:

- | | |
|-------------------------------|--|
| 1. <i>Traubensäure.</i> | 7. <i>Chlorcalcium.</i> |
| 2. <i>Asparagin.</i> | 8. <i>Unterschwefels. Blei.</i> |
| 3. <i>Thymol.</i> | 9. <i>Ueberchlors. Ammonium.</i> |
| 4. <i>Schwefels. Amarin.</i> | 10. <i>Chlorkalium. (Sylvin.)</i> |
| 5. <i>Calciumoxysulfuret.</i> | 11. <i>Glimmer von Schlaggenwalde.</i> |
| 6. <i>Chlorkobalt.</i> | |

Was die Nomenclatur und die krystallographischen Zeichen betrifft, so ist die Naumann'sche gewählt, nur mit der Abweichung, daß immer die *verticale Axe c* genannt wird, wie dies allgemeiner üblich ist; ferner wird die auf den Beobachter zulaufende Axe (die Brachydiagonale im rhombischen und triklinischen, die Klinodiagonale im monoklini-

schen System) mit *a*, die andere mit *b* bezeichnet. Für die Bezeichnung der Flächen auf den Figuren dienen fast durchgängig die kurzen Zeichen, welche Hr. Rammelsberg in seiner »krystallographischen Chemie« angewandt hat. — Die Krystallmessungen sind mit demselben Mitscherlich'schen Goniometer des hiesigen physikalischen Cabinets ausgeführt, welches bei der frühern Untersuchung über die überchlorsauren Salze (diese Ann. 133. Bd.) und der über die Hyperjodate, welche Herr Rammelsberg vor Kurzem in seine große Arbeit »über die Ueberjodsäure und ihre Salze« (d. Ann. 134. Bd.) aufgenommen hat, diente, und kann in Hinsicht der Methode der krystallographischen, sowie auch der optischen Bestimmungen auf die erstgenannte Arbeit verwiesen werden. Ebenso wurde zu den optischen Untersuchungen der dort bereits erwähnte Des Cloiseaux'sche Apparat, von Soleil angefertigt, benutzt; die Brechungsexponenten sind, wo dieß nicht besonders abweichend angegeben ist, mit dem jenem Instrumente beigegebenen Pissani'schen Goniometer bestimmt. Zur Messung der optischen Axenwinkel für verschiedene Farben wurde stets angewandt: rothes Glas für *Roth*, Natriumflamme für *Gelb* und eine schwefelsaure Kupfer-Ammonlösung für *Blau*. Die mit * versehenen beobachteten Kantenwinkel sind der Rechnung zu Grunde gelegt.

Die Untersuchungen wurden in dem unter Leitung des Hrn. Magnus stehenden physikalischen Laboratorium der hiesigen Universität ausgeführt.

1. Traubensäure, $C_4H_6O_6 + 2 \text{ aq.}$

Krystallsystem triklinisch, Axenverhältniß:

$a : b : c = 0,8017 : 1 : 0,4911$ De la Provostaye

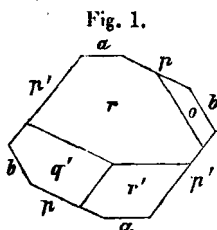
$A = 77^\circ 33' \quad \alpha = 75^\circ 16'$

$B = 90 \ 42 \quad \beta = 97 \ 59$

$C = 119 \ 24 \quad \gamma = 120 \ 22.$

Die Traubensäure ist krystallographisch von De la Provostaye (*Ann. chim.* [3] t. III, p. 133) und später von

Hrn. Rammelsberg (d. Ann. Bd. XCVI, S. 28) untersucht worden. Es sind im Folgenden die Buchstaben für die Bezeichnung der Flächen gewählt, welche von Letzterem in dem Supplement d. krystallogr. Chemie S. 157, wo Derselbe eine vollständige Zusammenstellung der Messungen und die Berechnung des Krystallsystems gegeben hat, angewandt worden sind. Die von mir zur optischen Untersuchung verwendeten Krystalle habe ich aus einer wässrigen Auflösung verwitterter Traubensäure, welche noch von Hr. Kestner in Thann herrührte und sich in den Vorräthen des Hr. Magnus befand, der mir gütigst davon zur Verfügung stellte, durch freiwilliges Verdunsten erhalten. Es waren rhomboïdische Prismen, gebildet von den Flächen $a = \infty \bar{P}\infty$, $b = \infty \bar{P}\infty$, $p = \infty P'$, $p' = \infty' P$, an den Enden begrenzt durch $q' = 'P\infty$, $r = 'P\infty$ (vorherrschend), $r' = 'P\infty$ und $o = P'^1$; zuweilen erscheint ganz klein auch $q = 'P\infty$. Die Krystalle sind entweder nur an einem Pol ausgebildet, oder an dem andern wenigstens nur unvollkommen. Jener erstere ist dem von Hr. Rammelsberg »kryst. Chemie, Suppl. 157, Fig. 159 bis 161« abgebildeten entgegengesetzt.

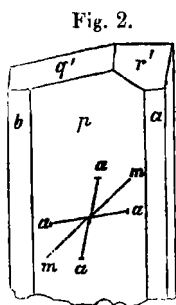


Die von mir an allen erhaltenen Krystallen beobachtete Endigung ist in Fig. 1 dargestellt. Neue Messungen habe ich zu den vorhandenen nicht hinzuzufügen, da meine Krystalle so stark gestreift und die Flächen so gebrochen erschienen, daß die von mir erhaltenen Resultate nur dazu dienen können, die Identität der Flächen festzustellen.

Optische Untersuchung. Krystalle, an denen p' ausgehnt ist, zeigen durch diese Fläche gesehen, eine Axe, welche ungefähr parallel der Projection der Kante $q':r$ in Fig. 1 gerichtet ist, sowie auch die andere, etwa 70° divergirend, wenn der Krystall nach p' sehr dünn geschliffen wird. Die Axenebene ist die Fläche p oder doch so nahe

1) Von welcher Fläche De la Provostaye (a. a. O.) angiebt, daß er sie unter mehreren Hundert Krystallen nur 4 bis 5 mal beobachtet habe.

mit derselben zusammenfallend, daß die Differenz geringer ist, als die bei der ungünstigen Beschaffenheit der Flächen meiner Krystalle, welche stets mehrere Bilder einer kleinen Flamme reflectirten, mögliche Genauigkeit. Die erste Mit-



tellinie liegt also in p und macht mit der Normalen zu p' $43^{\circ}0$ und mit der Kante $r:p'$ fast genau einen rechten Winkel. Ihre Lage ist aus der Skizze Fig. 2 ersichtlich, welche eine Projection eines Krystalls von beschriebenem Habitus auf die Axenebene, die Fläche p , darstellt; mm deutet in derselben die Richtung der Mittellinie, aa die der optischen Axen an.

Eine Platte senkrecht zur ersten Mittellinie, deren Flächen demnach normal zu p und fast in derselben Zone mit r und p' liegen, ergab den spitzen Winkel der optischen Axen in Oel

$$2H_a = 69^{\circ} 35'.$$

Eine zweite Platte, senkrecht zur zweiten Mittellinie, den stumpfen Winkel (weniger scharf):

$$2H_0 = 118^{\circ} 30'.$$

Daraus folgt durch Rechnung der innere Winkel der Axen $2V_a$, der scheinbare Winkel in Luft $2E$ und der mittlere Brechungsexponent β für mittlere Farben:

$$2V_a = 67^{\circ} 10' \quad 2E = 115^{\circ} 10' \quad \beta = 1,526.$$

Es wurde wegen der geringen Dispersion nur mit weißem Licht beobachtet. — *Doppelbrechung sehr stark.* In Oel beobachtete ich »geneigte«¹⁾ Dispersion, indem die Hyperbeln mit verschiedener Intensität, außen blau, innen roth gesäumt waren; indessen waren die Farben wegen der starken Doppelbrechung und der daraus folgenden Kleinheit der Ringe wenig deutlich.

1) Ueber die verschiedenen Arten von Dispersionen in den schiefwinkligen Axensystemen s. Des Cloizeaux, diese Ann. Bd. CXXVI.

2. Asparagin, $C_4H_8N_2O_3 + 2aq$.

Rhombisch, hemiëdrisch. Axenverhältniſs:

$$a : b : c = 0,4737 : 1 : 0,8327 \text{ Miller.}$$

Von den mir zur Untersuchung vorliegenden Krystallen, welche ich der Güte meines Freundes E. Sell verdanke, waren die gröſſern (6—7^{mm} lang und 5—6^{mm} breit) Combinationen von $q^2 = 2P\infty$ und $p = \infty P$; einige derselben zeigten untergeordnet $c = 0P$ und $q = \bar{P}\infty$, andere das linke Tetraëder $o = \frac{P}{2}$ und $b = x\bar{P}\infty$. Die kleineren, an denen q mehr ausgebildet erschien, waren von fast allen genannten Flächen begränzt, besonders gut war das Tetraëder, und zwar immer das *linke* (wie dies auch Hr. Des Cloiseaux in seinen *Nouv. Recherches s. l. propr. opt. d. crist.* 37 beobachtete) an vielen derselben ausgebildet. Wegen starker Streifung konnte die Zone von q und q^2 nicht genau gemessen werden. Für $p : p$ fand ich an mehreren Krystallen:

$$p : p \text{ an } a = 129^\circ 17',5 \text{ bis } 24' \text{ (} 129^\circ 18' \text{ Miller, — } 37' \text{ Pasteur — } 40' \text{ Rammelsberg).}$$

(Vrgl. Rammelsberg, *kryst. Chemie*, S. 361).

Optische Untersuchung. Hr. von Lang (Sitzungsber. d. Wiener Ak. XXXI, 116.) hat angegeben, daß die Axenebene beim Asparagin senkrecht zur Axe b , die Axe c die erste Mittellinie und die Krystalle positiv seyen. Er fand den scheinbaren Winkel in Oel:

94° 19' für Roth,

— 50' » Gelb,

95° 34' » Grün.

Folglich sind die Axen in Luft wegen Totalreflexion nicht mehr zu sehen und $\varrho < \varphi$. Er giebt ferner an, daß die Doppelbrechung sehr stark und ganz dünne Platten die Curven nur bei homogener Weingeistflamme zeigen.

Später hat Hr. Schrauf (Sitzungsber. d. Wiener Ak. XLII, 140) das Asparagin zum Gegenstand der Untersuchung gemacht. Er bestimmte die Brechungsexponenten α und γ

durch ein natürliches Prisma von q^3 gebildet, α und β durch ein geschliffenes, dessen Seitenflächen symmetrisch zu dem dritten Paar r gelegt waren; er fand im Mittel:

	Linie <i>B</i>	<i>D</i>	<i>E</i>	<i>H</i>
$\alpha =$	1,6139	1,6190	1,6238	1,6522
$\beta =$	1,5752	1,5800	1,5845	1,6019
$\gamma =$	1,5438	1,5476	1,5513	1,5659

ber. Winkel

der Axen	85°51'	86°37'	87°07'	89°17'.
----------	--------	--------	--------	---------

Endlich hat auch Hr. Des Cloiseaux das Asparagin untersucht (Nouv. Rech. s. l. propr. opt. Paris 1867, p. 37) und aus den Winkeln in Oel den inneren Winkel der Axen gefunden zu

86° 8' roth
— 24' gelb
— 42' blau.

Die Brechungsexponenten hat er für die ersten Farben des Spectrums bestimmt und gefunden:

$\alpha =$ 1,616	$\beta =$ 1,577	$\gamma =$ 1,546 roth
1,619	1,581	1,549 gelb.

Da unter den mir zugekommenen Krystallen sich mehrere von verhältnißmäßsig bedeutender Gröfse (s. oben) und von grofser Klarheit befanden, so unternahm ich eine Wiederholung der Bestimmungen in der Absicht, die Hauptbrechungsquotienten in ähnlicher Ausführlichkeit, wie Hr. Schrauf, zu messen, außerdem aber auch an derselben Substanz die inneren Axenwinkel direkt (ohne Benutzung der Indices) zu bestimmen.

Ich benutzte zur Bestimmung der Hauptbrechungsquotienten einen klaren Krystall von 6 bis 7 Mllm. Gröfse, welcher fast allein von den Flächen q^2 und p gebildet war. Zwei der p Flächen, welche an verschiedenen Seiten des Krystalls gelegen in ihrer Verlängerung ein Prisma von 50° 37' bildeten, waren weit gröfser, als die beiden andern, und wurden zunächst angewendet. Nach Obigem geben die ordentlichen Strahlen eines derartigen Prisma (senkrecht zur brechenden Kante polarisirt) den Exponent α , und da die Seiten des

Prismas symmetrisch zur Axenebene liegen, so geben die außerordentlichen Strahlen direct β . Zuerst wurde mit homogenem Natriumlicht gemessen und gefunden: Min. Ablenk. des ordentl. Strahls $37^{\circ} 6'$, des außerord. $34^{\circ} 34'$. Da der brechende Winkel $= 50^{\circ} 37'$, so folgt daraus:

$$\alpha_n = 1,6208 \quad \beta_n = 1,5831.$$

Da die Strahlenbündel wegen der Kleinheit der Prismen sehr schwach waren, gelang es nicht, mit den minder intensiven Lichtlinien anderer gefärbter Flammen brauchbare Resultate zu erhalten. Es wurde daher weiterhin weißes Licht angewendet und jedesmal auf die Mitte der vier Farben, Roth, Gelb, Grün und Blau eingestellt. Mit demselben Prisma gelangte ich durch dieses Verfahren auf folgende Resultate:

Prisma Axe d. kleinsten Elasticität. Brech. W. $= 50^{\circ} 37'$	
Minimalablenkung	
des ordentl. Strahls	des außerordentl. Strahls
$36^{\circ} 53'$	$34^{\circ} 13'$ roth
$37 \quad 9$	— 33 gelb
— 42	— 52 grün
$38 \quad 13$	$35 \quad 19$ blau.

Daraus ergeben sich die Brechungsexponenten α und β , wie folgt:

$\alpha = 1,6176$	$\beta = 1,5778$ roth
1,6215	1,5829 gelb
1,6296	1,5876 grün
1,6372	1,5943 blau.

An demselben Krystall wurden zwei Flächen q^2 , welche immer, wie oben angegeben, stark gestreift und zusammengesetzt waren, vorsichtig so weit abgeschliffen, bis sie völlig eben waren und die neuen Flächen gleichgeneigt gegen die Axenebene ac blieben. Die beiden direct in einer Kante zusammenstoßenden Flächen schlossen einen Winkel von $64^{\circ} 45'$ ein. Mit diesem Prisma wurde gefunden:

Prisma || Axe d. größten Elasticität. Brech. W. = $64^{\circ} 45'$

Minimalablenkung

des ordentl. Strahls	des außerordentl. Strahls
$46^{\circ} 59'$	$55^{\circ} 30'$ roth
47 19	56 32 gelb
— 37	57 21 grün
— 54	— 53 blau.

Brechungsexponenten

$\gamma = 1,5458$	$\alpha = 1,6194$ roth
1,5489	1,6277 gelb
1,5516	1,6342 grün
1,5542	1,6384 blau.

Nimmt man aus den doppelten Angaben für α , welche erst in der dritten Decimale eine Differenz zeigen, das Mittel, und berechnet die wahren innern Axenwinkel, so ergibt sich folgende Uebersicht:

α	β	γ	$2V$
Roth: 1,6185	1,5778	1,5458	$85^{\circ} 5'$
Gelb: 1,6246	1,5829	1,5489	$86 15\frac{1}{2}$
Grün: 1,6319	1,5876	1,5516	— ¹⁾
Blau: 1,6378	1,5943	1,5542	89 51.

Zur Controle der berechneten Axenwinkel wurden nun noch die Winkel in Oel gemessen. Es wurde aus dem Krystalle, der zur Bestimmung der Indices gedient, eine Platte genau senkrecht zur 1. Mittellinie, aus einem andern eine zweite, sehr nahe senkrecht zur stumpfen Mittellinie geschliffen und die Winkel der Axen in Oel beobachtet:

$2H_a$	$2H_o$
$94^{\circ} 7'$	$102^{\circ} 10'$ roth
— 24	— 6 gelb
95 33	101 5 blau

- 1) Der aus den drei Brechungsexponenten für grüne Strahlen berechnete Winkel der Axen würde $86^{\circ} 13'$ seyn, da derselbe aber größer, als der für gelbes Licht ausfallen müßte, so beweist diess, daß die betreffenden Indices weniger genau bestimmt sind, als die übrigen (die Rechnung zeigt, daß es an einer Ungenauigkeit von α oder γ liegt). Man weiß übrigens, daß kleine Differenzen der Indices bereits beträchtliche Verschiedenheiten des berechneten Axenwinkels bedingen.

Daraus folgen die wahren innern Axenwinkel nach bekannter Gleichung:

$$\begin{aligned} 2V &= 86^\circ 30,5 \text{ roth} \\ &= 40 \text{ gelb} \\ &= 87^\circ 36,5 \text{ blau.} \end{aligned}$$

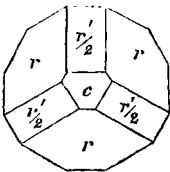
Wie man sieht, stimmen die Brechungsexponenten aller dieser Bestimmungen recht gut mit einander überein, ebenso die Axenwinkel, welche Hr. Schrauf aus den seinigen und ich aus den meinigen berechneten; dagegen ist deren Dispersion eine gröfsere, als bei den von Hrn. Des Cloizeaux und mir direct bestimmten Axenwinkeln, besonders in Vergleich mit den Zahlen, die Ersterer angiebt, und welche übrigens sehr nahe mit den meinigen zusammenfallen.

3. Thymol $C_{10}H_{14}O$.

Rhomboëdrisch. $a : c = 0,6376 : 1 = 1 : 1,5685$.

Die gemessenen Krystalle sind von Hrn. Schwarze in Leipzig dargestellt und aus dem Laboratorium des Hrn. Stein in Dresden mir zur Untersuchung überlassen. Sie waren aus Alkohol umkrystallisirt, wasserhell und bis $\frac{1}{2}$ Zoll grofs; manche derselben schlossen im Innern bewegliche Luftblasen und Lösungsmittel ein. Ihre Form war eine

Fig. 3.



Combination eines vorherrschenden Rhomboëders $r = R$ mit der Basis $c = oR$, die Polkanten abgestumpft durch $\frac{r'}{2} = -\frac{1}{2}R$

(s. Fig. 3). Von den Flächen des Hauptrhomboëders sind oft zwei parallele sehr vorherrschend ausgedehnt, so dafs die Krystalle dadurch einen ganz andern Ha-

bitus, als den rhomboëdrischen (meist einen monoklinischen) erhalten. Die Endfläche ist meist matt, die andern Flächen glänzend.

Das Stearopten des Oels von *Ptychotis Ajowan*, welches mit dem Thymol identisch ist, hat bereits Miller (Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCVIII, S. 307) krystallographisch untersucht. Er fand das direct aus dem Oel auskrystallisirte rhomboëdrisch, das aus Alkohol umkrystallisirte monoklinisch, vermuthet aber auch für die letztere Form, dafs sie identisch

mit der erstern sey. Das umkrystallisirte Thymol ist in der That rhomboëdrisch. Zur Vergleichung folgen den von mir gefundenen Winkeln die von Miller sowohl an Krystallen der ersten Art, als an den vermeintlich monoklinischen (bei richtiger rhomboëdrischer Deutung) beobachteten. Der der Rechnung zu Grunde gelegte Werth ist das Mittel mehrerer gut übereinstimmender Beobachtungen.

	Berechnet	Beob. Gr.	Miller	
			Aus Oel	aus Alkohol kryst.
$r : r$ (Polkaute)		$\approx 81^\circ 24'$	$81^\circ 22'$	$81^\circ 18'$ bis $20'$
$r : c$	$118^\circ 54'$	$118^\circ 42'$ ungef.		$118^\circ 49'$ bis $54'$
$r : e$	$130^\circ 42'$	$130^\circ 45'$		$130^\circ 38'$ bis $42'$
$e : e$ (Polk.)	$108^\circ 55'$			
$e : c$	$137^\circ 50'$			$137^\circ 43'$ bis $47'$
$e : r$ (über c)	$76^\circ 44'$	$76^\circ 43'$		$76^\circ 36'$ bis $37'$

Optisch ist das Thymol *einaxig*, mit *positiver*, nicht starker Doppelbrechung. Die Substanz ist so weich, daß sie sich nicht schleifen und poliren läßt, weshalb die Herstellung eines Prismas zur Bestimmung der Brechungsexponenten nicht gelang.

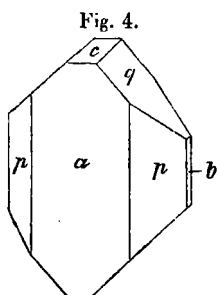
4. Schwefelsaures Amarin $2(C_{21}H_{19}N_3)_2SO_4 + 7 aq^1$.

Monoklinisch. Axenverhältniß:

$$a : b : c = 0,8537 : 1 : 0,8531$$

$$\gamma = 97^\circ 12',5.$$

Dieses Salz verdanke ich der Güte des Hrn. Rumpf, z. Z. in Wiesbaden; beim Umkrystallisiren der weißen undurchsichtigen und undeutlich ausgebildeten Krystalle aus



Wasser erhielt ich bei langsamer freiwilliger Verdunstung solche von flach tafelförmiger Gestalt. Sie sind Combinationen (s. Fig. 4) eines Prismas $p = \infty P$, der Abstumpfung der stumpfen Kanten $a = \infty P \infty$, nach welcher Fläche die Krystalle meist tafelartig sind, der schmalen Abstumpfung der scharfen Kanten $b = \infty P \infty$, eines Klinodoma $q = P \infty$, dessen Kante durch $c = o P$ abgestumpft

1) Nach einer von mir ausgeführten Analyse, welche ich demnächst in den Anu. d. Chem. u. Pharm. mittheilen werde.

ist, und endlich sehr selten eines nicht näher bestimmbar Octaëders. Die Flächen sind glänzend und meist eben, nur a ist gewöhnlich stark vertikal gestreift. Was die Messungen betrifft, so müßte nach denselben die Form als ein *rhombisches Octaëder*, gebildet von den Flächen p und q , betrachtet werden, da die Neigungen $p:p$ und $q:q$ so gut wie gleich gefunden wurden (s. u. die Tab.) und die unter dieser Annahme berechneten übrigen Winkel sich ebenso gut den beobachteten anschließen, als wenn man ein monoklines Axensystem zu Grunde legt. Dafs dieß Letztere das richtige ist, zeigt die optische Untersuchung, da die optische Axenebene der Krystalle in keiner der drei Hauptaxenebenen jenes scheinbaren rhombischen Octaëders liegt, wie dieß der Fall seyn müßte, wenn es ein solches wäre. Man ist also gezwungen, anzunehmen, dafs die beiden Prismen $p:p$ und $q:q$ eine Verschiedenheit in der Neigung besitzen, welche indess innerhalb der Fehlergränze der Beobachtung fällt, und es ist dieß einer der Fälle, wo die einseitig krystallographische Untersuchung einer Substanz zu einem falschen Ergebniss geführt haben würde, wenn sie nicht durch die optische berichtigt worden wäre. Die Kantenwinkel des schwefelsauren Amarin sind folgende:

	berechnet	beobachtet	
$p:p$ an a		$\approx 99^\circ 28',5$	($99^\circ 28'$ bis $29'$)
an $b =$	$80^\circ 31',5$		
$p:a$	139 44	139 40	
$p:c$	95 30		
$q:q$ über c		$99^\circ 31'$	($99^\circ 27'$ bis $35'$)
„ b	80 29		
$q:c$	139 25	139 24	
$q:a$	95 30	95 43	
$q:p$ (vorn)	119 23	119 34	
$q:p$ (hinten)	110 9	109 58	
$c:a$		$97^\circ 12',5$	

Die Krystalle sind deutlich *spaltbar* nach c und q und haben die Eigenschaft, dafs die frisch bereitet klaren und durchsichtigen Krystalle nach einigen Tagen von selbst (bei ge-

lindem Erwärmen sofort) dadurch beginnen trübe zu werden, daß zahlreiche feine geradlinige Sprünge und Durchgänge nach jenen drei Spaltungsrichtungen dieselben durchsetzen.

Optische Untersuchung. Die Ebene der optischen Axen steht senkrecht zur Symmetrieebene (welche \parallel der Fläche b ist), und zwar liegt die erste, *positive* Mittellinie in derselben und schließt mit der Normalen zu a einen Winkel von $10^{\circ},1$, mit der zu c einen von $72^{\circ},7$ ein. In Folge dieser Lage sind die beiden Axen bereits in einer natürlichen Platte nach $a = \infty P \infty$ zu überblicken; mit Hilfe einer solchen wurde der scheinbare Winkel derselben gemessen und gefunden:

$$\begin{aligned} 2E &= 60^{\circ} 33' \text{ roth} \\ &\quad - 57 \text{ gelb} \\ &\quad 61 \text{ } 52 \text{ blau.} \end{aligned}$$

(Eine senkrecht zur zweiten Mittellinie geschliffene Platte liefs selbst in Oel die Axen nicht mehr sehen). *Dispersion* der Mittellinien gleich Null, denn es war von der erwarteten horizontalen Dispersion keine Spur zu sehen; dagegen die der Axen stark, indem bei 45° Drehung der Axenebene gegen die Polarisationssebene des Instruments die Hyperbeln sehr lebhaft, innen blau, außen roth gefärbt waren, also $\varphi < \nu$, was durch die directe Messung bestätigt wird.

5. Calciumoxysulfuret $4H_2CaO_2 + CaS^p + 14 aq$ Schöne.

(Buchner'sche Krystalle)

Monoklinisch.

Die Krystalle sind sechsseitige Prismen, Combinationen eines monoklinen Prisma $m = \infty P$ mit dem klinodiagonalen Flächenpaar $b = \infty P \infty$, welches die scharfen Kanten gerade abstumpft, zuweilen mit einzelnen Flächen eines abgeleiteten Prisma $l = \infty P 3$. Von den Endflächen, deren mehrere beobachtet wurden, welche indess fast immer ausgehöhlt waren, liefs nur eine einzige (mit q bezeichnete) eine Messung zu; dieselbe war doppelt schief gegen die prismatischen Flächen und daher wohl zu einem klinodiagonalen Doma

gehörig. Die nur angenähert gemessenen und die berechneten Winkel sind die folgenden:

	berechnet;	beobachtet:
$m:m$ an a	$= 133^{\circ} 40'$	
" b	46 20	
$m:b$		$*113^{\circ} 10'$
$l:l$ an a	75 50	
" b	104 10	
$l:b$	142 5	140 0
$q:b$		112 0.

Diesen unvollständigen Bestimmungen nach würde es immerhin noch möglich erscheinen, daß die Krystalle dem rhombischen System angehören und q eine allein oder vorherrschend ausgebildete Fläche einer rhombischen Pyramide sey, wenn nicht die optische Untersuchung unzweifelhaft das Gegentheil erwiese. Die Krystalle haben eine vollkommene Spaltbarkeit nach b , und diese, die Symmetrieebene, ist zugleich die Ebene der optischen Axen. Die Elasticitätsaxen liegen indeß nicht so in derselben, daß die eine mit der vertikalen Axe, die andere mit der Normalen der Kante $m:m$ zusammenfällt, wie es im rhombischen System der Fall ist, sondern bilden einen beträchtlichen Winkel mit diesen Richtungen. Die Untersuchung mittelst des compensirenden Quarzkeiles ergab, daß die Axe größter Elasticität mit der vertikalen Axe der Prismen 30° einschließt. Die vollkommene Spaltbarkeit und die Unvollkommenheit der Krystalle hinderten die Herstellung einer Platte, senkrecht zur Symmetrieebene, welche geeignet gewesen wäre, über den Winkel der Axen Auskunft zu geben.

Die beschriebene Verbindung wurde zuerst im J. 1816 in Krystallen erhalten von Buchner (Schweigger's Journ. f. Chem. u. Phys. Bd. XVI, S. 397) durch Stehenlassen eines Gemisches von sogen. Schwefelkalk (durch Glühen von Kalk und Schwefel dargestellt) mit Essigsäure, nachdem die Gasentwicklung der Flüssigkeit nachgelassen hatte. Die darin gebildeten hyacinthrothen Krystalle untersuchte Bernhardt (a. a. O.) in krystallographischer Hinsicht und beschreibt sie

als rhombische Prismen M mit der Abstumpfung der scharfen Kanten o und einem Doma P , von dem er unentschieden läßt, ob es auf die Prismenkanten senkrecht aufgesetzt sey oder nicht. Er legt den Krystallen ein Rectanguläroctaëder zu Grunde, mit dem Axenverhältniß $1:\sqrt{3}:\sqrt{6}$, und berechnet daraus die Winkel $M:M=135^{\circ}35'$ (offenbar unser m), $M:o=112^{\circ}12'$ (oben $m:b$); die domatischen Flächen lassen sich mit den von mir beobachteten nicht vereinigen. Wirkliche Messungen giebt Bernhardi nicht an

Buchholz und Brandes (Schweigg. J. XXII, 43) erhielten die Krystalle in derselben Weise, indem sie statt Essigsäure Salzsäure anwandten. Auch diese erhielt Bernhardi zur Untersuchung, deren Resultate »die früheren z. Th. berichtigen, aber bei der Kleinheit der Krystalle ebenfalls nur für Vermuthungen genommen werden können« (Bernhardi l. c.). Er leitet sie jetzt ebenfalls von einem Rhombenoc-taëder ab, dessen Axenverhältniß er zu $1:1:\sqrt{8}$ annimmt, da aber hier ebenso wenig, als in der ersten Abhandlung, Messungen mitgetheilt werden, so ist die Untersuchung, deren Resultat, wie oben nachgewiesen, Betreff des Krystall-systems ein falsches ist, als unbrauchbar anzusehen. Uebrigens hat Bernhardi in der zweiten Notiz bereits die vollkommene Spaltbarkeit nach der Abstumpfung der scharfen Kanten des Prismas angegeben.

H. Rose stellte die Verbindung durch Eindampfen einer Lösung von Calciumsulfhydrat dar, Hr. Schöne nach der Rose'schen Methode und durch Kochen von Schwefelcalcium mit Schwefel und Wasser. Der Letztere hat in seiner Untersuchung über die Polysulfurete des Strontiums und Calciums (diese Ann. Bd. CXVII, S. 58f.) ihre chemische Zusammensetzung festgestellt und nachgewiesen, daß in derselben Tetrasulfuret enthalten ist. Ferner gab Derselbe die Gründe an, welche für die Identität der von Buchner, Buchholz und Brandes untersuchten Krystalle mit den seinigen sprechen.

Die mir zur krystallographischen Untersuchung dienenden Exemplare habe ich zufällig erhalten, als ich eine zu

einem andern Versuch bestimmte Lösung von Calciumsulfhydrat, dargestellt durch etwa $\frac{1}{2}$ stündiges Einleiten von H_2S in Kalkmilch, mit dem grünen Bodensatz zusammen in einer geräumigen Flasche verkorkt lange Zeit (ich glaube über ein halbes Jahr) unbeachtet stehen liefs. Als ich die völlig vergessene Flasche nach dieser Zeit wieder in die Hand nahm, war die Flüssigkeit mit einer Anzahl bis ein Zoll langer Prismen von gelbrother Farbe erfüllt, welche auf dem grünen Bodensatz fest gewachsen, mit ihren freien Enden in die Flüssigkeit hineinragten. Da deren Bildung die gleiche ist, wie bei den Versuchen des Hrn. Schöne, ihre Form aber unzweifelhaft dieselbe, wie die von Bernhardi untersuchte, so ist damit die Identität der Schöne'schen Verbindung $4\text{H}_2\text{CaO}_2, \text{CaS}_4 + 14 \text{ aq}$ mit jenen völlig sicher gestellt.

In dem grünen Schlamm, welcher den Boden meiner Flasche bedeckte, hatte sich noch eine andere Verbindung in wasserklaren, äußerst kleinen und dünnen sechsseitigen Blättchen gebildet, welche jedoch vielfach mit dem grünen Bodensatz erfüllt waren. Ihre zu geringe Menge verhinderte eine chemische Untersuchung. Unter dem Polarisationsmikroskop erwiesen sie sich als *optisch einaxig* mit geringer Doppelbrechung von negativem Charakter, also wirklich dem hexagonalen System angehörend.

6. Chlorkobalt $\text{CoCl}_2 + 6 \text{ aq}$ Marignac.

Monoklinisch. Axenverhältnifs:

$$a : b : c = 1,4787 : 1 : 1,8902 \text{ Brooke}$$

$$\gamma = 57^\circ 41'.$$

Dieses Salz wurde zuerst von Brooke (ohne Angabe des H_2O -Gehaltes) untersucht und als monoklinisch erkannt, s. Rammelsberg kryst. Chem. 47; dessen Angaben bestätigte durch neue Messungen Marignac, welcher zugleich die Zusammensetzung feststellte (*Recherches s. l. form. crist. pp. Gén.* 1855, Rammelsberg kryst. Chem. Suppl. 20).

Ich erhielt einige Krystalle von Hrn. Schultz; die Flächen derselben waren indess zu unvollkommen, um genauere

Messungen damit anzustellen, welche zu mehr hätten dienen können, als die Identität der Flächen festzustellen. Die Krystalle waren rechtwinklig vierseitige Tafeln nach $a = \infty P \infty$, deren zwei gegenüberliegende Ränder durch das vertikale Prisma $p = \infty P$, die beiden andern durch die Endfläche $c = o P$ und das hintere Hemidoma — $P \infty$ zugschärft waren.

Die *optische Axenebene* ist die *Symmetrieebene*. Die erwähnten Tafeln nach a zeigen in Luft eine der Axen $26''$ scheinbaren Winkel mit der Normale der Platte einschließend; in Oel sind beide sichtbar und bilden bei einer derartigen Platte, welche also beträchtlich schief zur Mittellinie

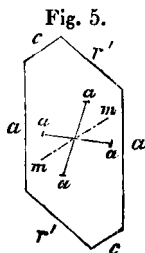


Fig. 5.

steht, einen Winkel von $78^{\circ} 0'$. Die *Mittellinie* geht der schiefen Endfläche c nahe parallel. Winkel der Axen sehr groß. Der Durchschnitt des Krystalls nach der Axenebene (Fig. 5) zeigt die ungefähre Lage der Axen (aa) und die Mittellinien (mm). Wegen der geringen Dicke konnten die Platten nicht senkrecht zur Mittellinie angeschliffen

werden.

7. Chlorealcium $\text{CaCl}_2 + 6 \text{ aq.}$

Von dem zerfließlichen Chlorealcium verdanke ich der Freundlichkeit des Hrn. Schultz einen etwa 3 Zoll langen und $\frac{1}{2}$ Zoll dicken Krystall, ein hexagonales Prisma. Durch Herstellung mehrerer Platten senkrecht zur optischen Axe konnte ich das Zeichen (*negativ*) der Doppelbrechung, welches bereits Senarmont angegeben hat, bestätigen. Auch gelang mir das Anfertigen zweier Prismen parallel der Axe, welche indess, besonders durch eingeschlossene Flüssigkeit, so wenig homogen waren, daß nur das eine derselben eine Andeutung eines Spectrums gab. Ich fand den brechenden Winkel $= 37^{\circ} 6'$ und die Brechungsexponenten

$$o = 1,417 \quad c = 1,393 \text{ für Gelb.}$$

Die Platten und Prismen wurden natürlich nach ihrem Schliff mittelst Oel, wobei sie möglichst mit Oel umhüllt

worden waren, sofort mit Canadabalsam zwischen Glasplatten eingeschlossen und ringsum verkittet, und dann zu den Bestimmungen, welche freilich nur rohe Annäherungen seyn können, benutzt. Trotz des Verschlusses sind sie selten lange Zeit vor dem Zerfließen zu schützen.

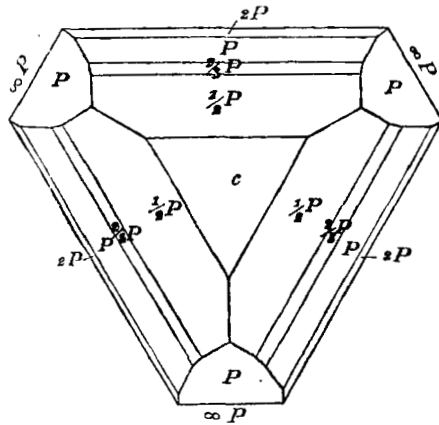
8. Unterschwefelsaures Blei $\text{Pb S}_2 \text{O}_6 + 4 \text{ aq.}$

Das unterschwefelsaure Blei wurde zuerst von Heeren (diese Ann. Bd. VII, S. 148) dargestellt und krystallographisch beschrieben, wobei auch bereits die eigenthümliche Hemiëdrie desselben erkannt wurde. Heeren beobachtete nur die Flächen der Grundform (als solche betrachtete er eine hexagonale Pyramide), die nächst stumpfere und eine nicht bestimmbar steilere, endlich die Basis. Er hat die horizontalen Kanten der Grundform (mit dem Hauy'schen Goniometer gemessen) ungefähr 119° gefunden und daher das diesem Werth sehr nahe stehende Axenverhältniß $3:\sqrt{26}$ als das richtige angenommen. Darnach hat Hr. Rammelsberg die Beschreibung und Berechnung der Formen (kryst. Chem.) durchgeführt.

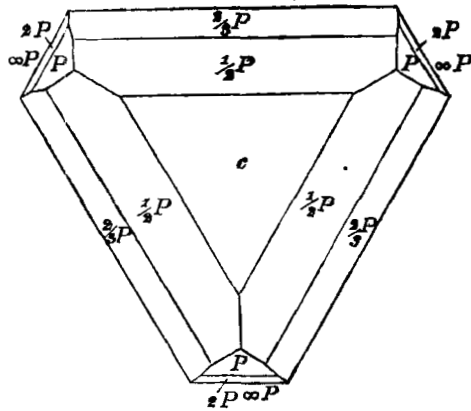
Die Krystalle, welche mir zur Untersuchung dienten, überliefs mir gütigst Hr. Rammelsberg. Dieselben waren größtentheils durch Vorherrschen der Basis tafelartig und zwar durch Vorherrschen dreier Pyramiden-(Rhomboëder)-Zonen dreiseitig, s. Fig. 6. Meist waren die drei groß ausge dehnten Zonen die flächenreicheren und in derselben herrschten die Hälftflächner der Pyramide $\frac{1}{2}P$ vor, derart jedoch, daß seine Flächen oben und unten, nicht aber in der klein ausge dehnten Zone erschienen, also eine *trigonale* Pyramide (*Trigonoëder*) bildeten. Dasselbe war in ganz analoger Weise in den kleinflächigen Zonen mit der hemiëdrischen Form der Grundpyramide P der Fall, nur daß deren Flächen sich auch noch hie und da in der Hauptzone zeigten, ohne daß es möglich gewesen wäre, darin Gesetzmäßigkeit aufzufinden. Nur trigonotyp hemiëdrisch scheint die von Heeren nicht beobachtete Form $\frac{2}{3}P$ aufzutreten, dagegen fand ich die von Heeren als nicht meßbar angege-

bene Fläche α (Rammelsberg kryst. Chem. S. 75, Fig. 85), welche nach meinen Messungen $2P$ ist, an denselben Kry-

Fig. 6.



a. Oberer Pol.



b. Unterer Pol.

stallen als Rhomboëder ausgebildet. Das Prisma ∞P tritt oft hinzu, an manchen Individuen durch Vorherrschen von drei Flächen (an der kleineren Zone, an der größern nur in Spuren) als trigonales Prisma. Ausser diesen Krystallen finden sich seltner auch eigentlich rhomboëdrische, entweder $\frac{1}{2}R$ oder $\frac{2}{3}R$ (aus $\frac{1}{2}P$ und $\frac{2}{3}P$ entstanden), untergeordnet die Basis oR , $2R$ und αR , einzeln oder zusammen.

Die Messung eines Winkels von Heeren ist nur mit dem Anlegegoniometer gemacht, die meinigen mit dem Reflexionsgoniometer, indessen sind genaue Messungen auch bei den kleinen Krystallen dieser Substanz wegen der Unebenheiten der Flächen nicht möglich. Die folgenden Resultate sind die Mittelwerthe der an mehreren Krystallen gefundenen Zahlen.

Axenverhältniss: $a : c = 1 : 1,5152$.

Die vorkommenden Gestalten (holoëdrisch): oP , $\frac{1}{2}P$, $\frac{2}{3}P$, P , $2P$, ∞P . Es ist zu bemerken, dass alle diese Formen auch die von Heeren nicht bestimmten, an einer isomorphen Mischung von unterschwefelsaurem Blei mit Strontium von Sénarmont (Rammelsberg kryst. Chem. Suppl. 32) beobachtet und gemessen worden sind. Ich setze zu den hier folgenden Kantenwinkeln nach meinen Beobachtungen die von Sénarmont an jener Mischung gefundenen.

	$PbS_2O_6 + 4 aq$		$(Pb, Sr)S_2O_6 + 4 aq$	
	berechnet:	beob. Gr.	berechnet:	beob. Sénarmont
$P : oP$		*119° 45'		120° 0'
$P : P$ (Basisk.) =	120° 30'		120° 0'	
$\frac{1}{2}P : oP$	138 49	139 0,5	139 7	139 50
$\frac{1}{2}P : \frac{1}{2}P$ (Basisk.)	82 22			
$\frac{2}{3}P : oP$	130 36	131 0	130 54	130 55
$\frac{2}{3}P : \frac{2}{3}P$ (Basisk.)	98 48			
$2P : oP$	105 57	106 0	106 6	105 50
$2P : 2P$ (Basisk.)	148 6			

Die eigenthümlichen *optischen Eigenschaften* (*Circularpolarisation*) dieser Substanz sind bekannt.

9 Ueberchlorsaures Ammonium, $AmClO_4$.

Zu meiner Untersuchung über dieses Salz (diese Ann. Bd. 133) habe ich noch einen kleinen Nachtrag hinzuzufügen, die Messung des scheinbaren Axenwinkels für die verschiedenen Farben, da a. a. O. nur der für weißes Licht gegeben war. Ich fand:

$$2E = 111^\circ 41' \text{ roth} \\ 113 \ 23 \text{ blau.}$$

Dadurch ist also die Angabe, daß $\rho < v$ sey, bestätigt und näher präcisirt.

10. Chlorkalium, KCl).
(Sylvin von Stalsfurth).

Von dem schönen diesjährigen Vorkommen des Sylvins in Stalsfurth wurde mir durch die Bereitwilligkeit der HH. Hauchecorne und Eck ein größerer klarer Krystall aus der hiesigen Sammlung der Ministerialabtheilung für Bergwesen zur Verfügung gestellt, welchen ich zur Anfertigung eines Prismas und Ermittlung der optischen Constanten dieser Substanz benutzte. Leider gelang mir keine sehr vollkommene Politur der Flächen, so daß die Schärfe der Bestimmungen Einiges zu wünschen übrig läßt, und auch nur die hellsten Linien homogener Flammen, die gelbe Natrium- und die rothe Lithiumlinie zur Anwendung kommen konnten. Es wurde durch Benutzung der beiden besten Flächen des Prisma, welche einen Winkel von $56^{\circ} 7'$ einschlossen, gefunden:

Min. Abl. $32^{\circ} 52'$	Brechungsexp. $n = 1,4899$ Li Linie
33 6	$= 1,4930$ Na „.

Diese Messungen wurden mittelst eines großen horizontalen Kreises mit Fernröhren, welcher dem physikalischen Cabinet der hiesigen Universität angehört, ausgeführt. Außerdem wurde das gleiche Prisma auch mit dem kleinen Pisani'schen Goniometer nachgemessen, und zwar wurde hierbei weißes Licht angewandt und auf die Mitte der Hauptfarben des entstehenden Spectrums eingestellt. Dadurch ergab sich:

Min. Ablenk. $= 33^{\circ} 6'$	$n = 1,4930$ Roth
— 14	1,4947 Gelb
— 28	1,4978 Grün
— 45	1,5013 Blau.

Endlich wurde auch eine Bestimmung mit einem Prisma,

- 1) Soeben ersehe ich aus dem Juniheft 1868 der Wiener Akad. ber., daß Hr. Tschermak die optischen Verhältnisse eines siebenbürgischen Sylvins untersucht hat und zu ähnlichen Resultaten gekommen ist.

welches von einer der vorigen und einer dritten angeschliffenen Fläche gebildet, aber weniger gut war, mit dem gröfsern Instrument vorgenommen und gefunden:

Brechender W. = $31^{\circ} 40'$ (ungefähr)

Min. Ablenk. = $16^{\circ} 36'$ $n = 1,4985$ Li Linie

— $43,2$ $1,5021$ Na „.

Der Sylvin hat also einen beträchtlich geringern Brechungsexponenten, als die ihm nahe verwandten Körper Steinsalz und Salmiak, von denen der erstere eine so wesentliche physikalische Eigenschaft, die Diathermansie, mit ihm theilt. Bemerkenswerth ist auch sein geringes Dispersionsvermögen.

11. Glimmer von Schlaggenwalde.

Der auf der Zinnerzlagerrstätte von Schlaggenwalde, namentlich zusammen mit kleinen farblosen Topaskrystallen (über welche ich an einem andern Orte Untersuchungen mittheilen werde) und oft in diese eingewachsen, vorkommende haarbraune Glimmer bildet sehr kleine *optisch zweiaxige* Blättchen. Der scheinbare Winkel der Axen ist, mit weißem Licht gemessen:

$$2E = 55^{\circ} 33'.$$

Die Hyperbeln sind aufsen blau, doch ist die Dispersion nicht stark. *Doppelbrechung sehr stark.* Die Axenebene scheint senkrecht zu einer der sechs Seitenflächen, doch sind die Umrisse sehr unsicher.

Berlin, im October 1868.

VIII. Ueber Steinsalzbildung; von Dr. Mohr.

Von den Tausenden löslicher Salze, welche man kennt, ist es gerade das Kochsalz, das älteste und gemeinste aller Salze, welches der Chemiker nicht in die regelmässige Form des durchsichtigen Würfels zu bringen vermag. Unter den Millionen Centnern Kochsalz, welche in den Salinen dargestellt werden, findet sich nicht ein Körnchen, welches mit dem